

焼結 (1) : 基礎編

— 固相焼結と拡散の基礎 —

Sintering (1): Fundamentals —An Introduction to Solid-State Sintering and Diffusion—

Key-words : Sintering, Microstructure evolution, Grain growth, Modelling, Continuum mechanics

若井 史博・大熊 学

Fumihito WAKAI and Gaku OKUMA
(National Institute of Materials Science)

1. はじめに

空中に漂う2つのシャボン玉が接触すると合体し、系の全表面積は減少する。これは焼結の原理とよく似ている。セラミックスや金属の固体粒子でも高温では原子拡散によって系全体の表面/粒界エネルギーの総和が減少する方向に粒子の形が変化する。固相焼結とは多数の微小な結晶粒子の成形体に熱を加えて、粒子間結合の形成、緻密化、粒成長など微構造を変化させるプロセスのことである。近年、新たな知見が得られ、焼結理論は少しずつ進歩してきた¹⁾。これを学ぶには既存の教科書²⁾では不十分である。本記事では固相焼結と拡散の基礎について、材料組織形成における界面の動力学的視点³⁾からわかりやすく解説する。なお、拡散の原理等は教科書³⁾にまとめられている。

2. 焼結の熱力学

単位面積当たりの表面エネルギーを γ_s 、粒界エネルギーを γ_{gb} とする。表面と粒界を合わせて界面とよぶ。簡単のため、 γ_s 、 γ_{gb} は等方的で一様とする。全界面エネルギー E は表面積 A_s と粒界面積 A_{gb} より

$$E = \gamma_s A_s + \gamma_{gb} A_{gb} \quad (1)$$

となる。2つの球粒子が焼結して面積 A_c の小さな接触部ができると、表面積 $2A_c$ が粒界面積 A_c に変換される。結合形成により全エネルギーが低下する条件は $0 \leq \gamma_{gb}/\gamma_s < 2$ である。図1では N 個の球粒子が焼結して、全エネルギーが最小となった平衡状態を考える。粒子1個あたりのエネルギーは γ_{gb}/γ_s が低く、粒子数が多いほど、低下する⁴⁾。 $N = \infty$ の極限は結晶粒が規則的に並んだ緻密な焼結体に対応する。

図1の2球粒子焼結で、粒界と表面のなす角度を2面角 ψ と呼び、 $\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\psi/2)$ の関係がある。これは平衡状態で表面に沿って作用する力と粒界に沿って

作用する力との釣り合いから導かれる。 γ_s 、 γ_{gb} の値がわからなくても2面角は実験的に測定可能なので γ_{gb}/γ_s を知ることができる。2面角が小さく、 γ_{gb}/γ_s が2に近づくると完全な緻密化は熱力学的に不可能となる⁵⁾。ただし、無加圧焼結で気孔が残留するのは、熱力学的な限界より、動力学的要因のためである場合が多い。

3. 焼結による微構造形成

図2に球粒子の焼結における微構造変化の模式図を示す⁴⁾。初期段階(a)では円形の接触部が形成される。接触部の境界、つまり、粒界が表面と交差する線が表面3重線である。(b)で接触部が成長し、隣接した接触部に連結すると、開気孔チャンネルが閉鎖する。このとき、3つの粒界が交差して粒界3重線が形成される。接触部は表面3重線と粒界3重線に囲まれた形状となる。複雑な微構造変化は、拡散による粒子形状変化と粒子間距離の収縮の結果として起こる。

焼結における粒子充填構造と気孔チャンネル形状を図3に示す⁶⁾。(a)は球粒子の配置、(b)は配置構造の結合ネットワークモデルを示す。点はそれぞれの粒子

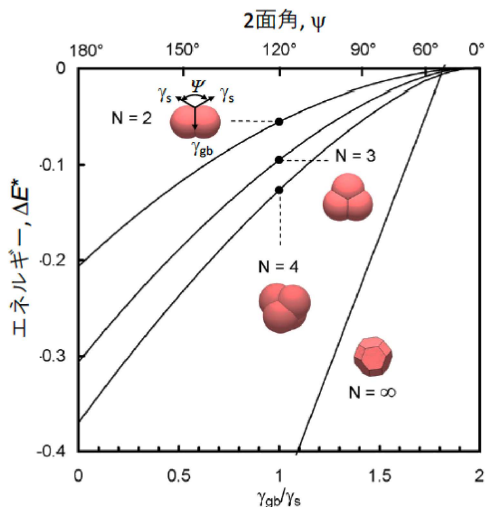


図1 焼結による1粒子当たりの界面エネルギーの低下⁴⁾ $\Delta E^* = (E - NE_0)/(NE_0)$ 。 E_0 は球粒子1個の全表面エネルギー。

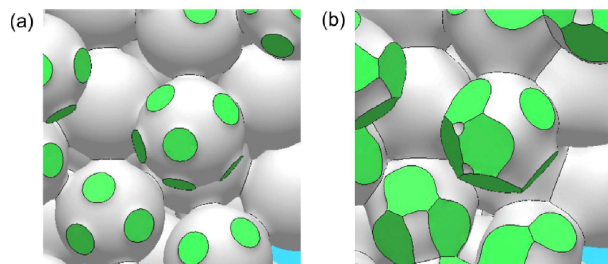


図2 多粒子焼結における微構造変化⁴⁾。(a)初期、(b)中期段階。

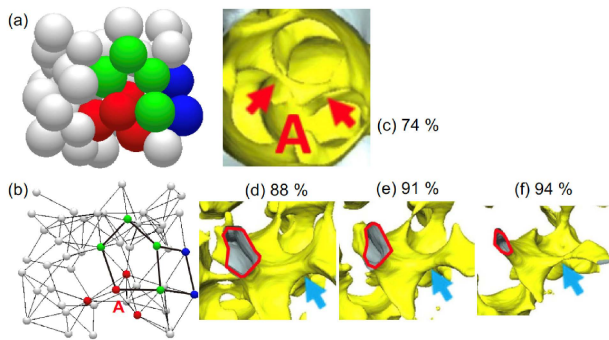


図3 球粒子の充填構造と気孔チャネル⁶⁾。(a)球粒子充填構造, (b)結合ネットワークモデル, (c)-(f)気孔チャネル. 図中の数値は相対密度を表す. ガラス球の粘性焼結の例を示す.

中心を表す. 2つの点を結ぶ直線は粒子間に結合が形成されていることを示す. これらの点と直線から構成される多角形を面と呼ぶ. これらの面から区画される3D空間をセルと呼ぶ. セルの内側の空隙は終期段階で閉気孔となる. (c)-(f)に気孔の3次元構造を示す. (c)の矢印で示した細長い構造は3粒子で囲まれた気孔チャネルである. (d)の赤線で囲まれた領域は, 気孔チャネルの断面を示す. 断面形状は(b)の多角形の面に対応する. (a)で緑色と赤の5個の粒子で囲まれた気孔チャネルの断面は(d)では五角形である. 気孔チャネルの太さは次第に減少し, くびれてちぎれる(ピンチオフ).

Coble⁷⁾は初期, 中期, 終期段階に対応する周期的構造モデルを提案した. しかし, 現実には全く異なっている. 粒子充填構造は不均質, 不規則であり, 焼結中には新たな結合の形成, さまざまな大きさ, 形状の気孔チャネルのピンチオフ, 閉気孔の形成・収縮・消失が同時に起こる. Okumaら⁶⁾は, 気孔ネットワークのトポロジーを表現するオイラー標数の解析に基づき, 新たな結合形成が主となる領域を初期段階, 気孔チャネルの閉鎖が主となる領域を中期段階, 閉気孔の収縮が主となる領域を終期段階と定義することを提唱した.

4. 拡散経路 (非緻密化/緻密化機構)

粒子表面の原子の化学ポテンシャルは表面曲率に依存する. 曲率の違いにより, 高温で原子拡散が起こる. 焼結において表面から表面への原子拡散経路を図4に示した⁴⁾. 原子は表面拡散により粒子の球面から, 接触部のくびれ(ネック)に向かって拡散する. 結晶粒内部では, 原子は空孔や格子間を經由して体拡散する. 空孔の運動は原子運動と逆方向である. 表面から蒸発した原子は気相拡散してネック部で凝縮する. これらの拡散経路により粒子形状は変化する. しかし, 粒子

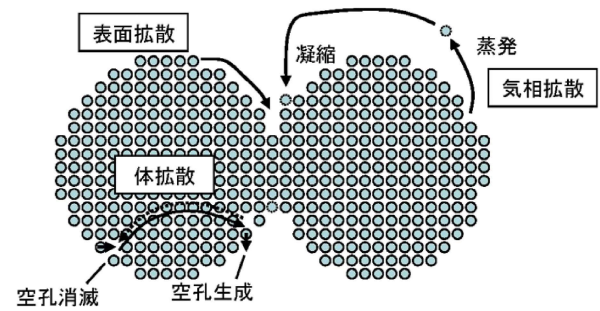


図4 表面から表面への原子拡散経路⁴⁾. 実線は原子拡散, 点線は空孔拡散を示す.

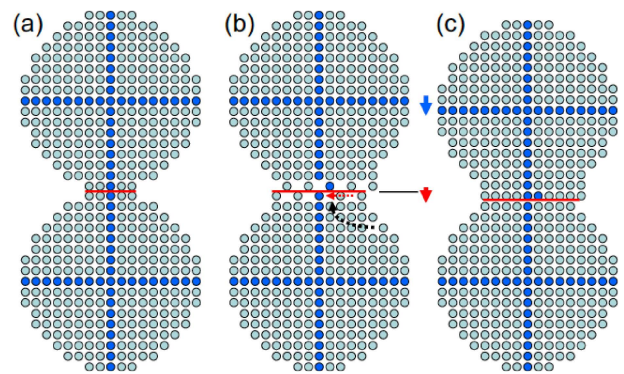


図5 焼結における粒子の剛体運動⁴⁾. (a)初期, (b)空孔の粒界への拡散, (c)空孔消滅による剛体運動.

位置は変化しないので非緻密化機構と呼ばれる^{8),9)}.

図5に示すように, ネック表面近くで生成した空孔は粒界拡散あるいは体拡散で粒界に向かって動く. 粒界は空孔の生成源/消滅先として働く¹⁰⁾. 粒界で空孔が消滅することにより, 粒子間の相互運動, 剛体運動が起こる. 図5(a), (b), (c)を比較すると, 粒子が格子間距離に相当する分だけ運動したことがわかる. 緻密化は剛体運動により粒子間距離が収縮することで起きる. これは緻密化機構と呼ばれる^{8),9)}.

5. 表面運動

図4の原子拡散経路による粒子形状の変化は表面運動として記述できる³⁾. 例えば, 蒸発/凝縮機構で原子が蒸発すると, その表面位置は内側に移動し, 気体原子がネック部分で凝縮すると表面は外側に動く. 図6に表面運動による粒子形状変化を示した. 実線は表面の法線速度ベクトルを表す. 速度ベクトルはネック部分では外向きであるので, ネック成長が起こる. 蒸発/凝縮機構

曲率 $\kappa = 1/r_1 + 1/r_2$ は表面の主曲率半径 r_1 と r_2 から定義される. 本解説では球状の気孔表面の曲率の符号を正, 球粒子表面の曲率を負と定義する. 湾曲した表面の平衡蒸気圧は Kelvin 方程式で与えられる. 密閉

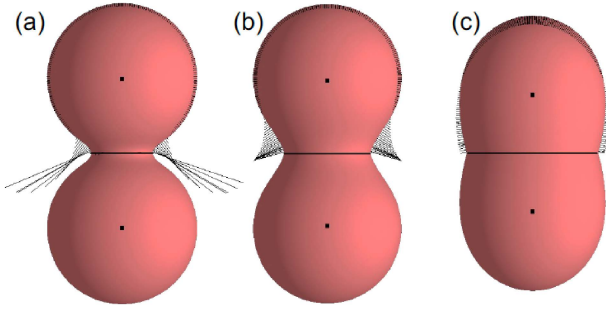


図6 表面運動による粒子形状変化⁴⁾. (a) $t^* = 0.016$, (b) $t^* = 0.066$, (c) $t^* = 0.45$. 蒸発/凝縮機構 $\gamma_{gb}/\gamma_s = 0.5$.

された空間で粒子体積が保存される場合、気相中の蒸気圧は $\gamma_s \bar{\kappa}$ に比例する。 $\bar{\kappa}$ は粒子表面全体の曲率の平均である。凝縮速度は Langmuir 方程式に従い、気相中の蒸気圧と表面の平衡蒸気圧との差に比例する¹¹⁾。蒸発/凝縮による表面速度 v は次式で与えられる¹²⁾。

$$v = M_s \gamma_s (\kappa - \bar{\kappa}) \quad (2)$$

M_s は表面移動度である。図4の法線速度ベクトルは $\kappa - \bar{\kappa}$ の分布の時間変化を示している。粒子の中央部にある黒点は重心位置を示す。剛体運動の起こらない非緻密化機構でも、形状変化の結果、粒子の重心位置は移動する。重心間距離は時間とともに減少する。

表面拡散

表面運動は表面拡散によっても起こる。湾曲した表面上の原子の化学ポテンシャルは曲率に比例する。

$$\mu = \mu_0 - \gamma_s \kappa \Omega \quad (3)$$

ここで μ_0 は平坦な表面での化学ポテンシャル、 Ω は原子体積である。表面の拡散流束は曲率勾配に比例する。

$$j_s = -\frac{\delta D_s}{kT\Omega} \nabla_s \mu = \frac{\gamma_s \delta D_s}{kT} \nabla_s \kappa \quad (4)$$

k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 δD_s は表面拡散係数と表面厚みの積、 ∇_s は表面勾配である。表面の法線速度は流束の発散と Ω の積である。表面拡散による表面運動の式は Mullins¹³⁾ により提案された。

$$v = -\frac{\gamma_s \Omega \delta D_s}{kT} \nabla_s^2 \kappa \quad (5)$$

表面拡散による表面運動は粒子体積を一定に保ちつつ、全表面積を減少させる¹⁴⁾。

6. スケーリング則と無次元化時間

固相焼結においては表面拡散、粒界拡散、体拡散、蒸発-凝縮機構が同時に働く。拡散機構の重要性は温度と粒子径に応じて変化する。もし、ある単一の拡散機構が焼結の全段階を通じて重要ならば、焼結によってある形状に到達するのに要する時間 t は初期粒子半

径 r_0 のべき乗 (r_0^n) に比例して増加する。これは Herring のスケーリング則と呼ばれる¹⁵⁾。指数 n は表面拡散と粒界拡散では 4、体拡散では 3、蒸発-凝縮では 2 である。

蒸発/凝縮の表面速度(2)式と表面拡散の表面速度(5)式は無次元化時間 t^* を導入し無次元化できる。

$$t^* = \frac{\gamma_s M_s}{r_0^2} t \quad (\text{蒸発-凝縮}) \quad (6)$$

$$t^* = \frac{\gamma_s \Omega \delta D_s}{kT r_0^4} t \quad (\text{表面拡散}) \quad (7)$$

緻密化機構で粒子の剛体運動を表す運動方程式は次節で説明するが、無次元化時間は以下のようなになる。

$$t^* = \frac{\gamma_s \delta D_{gb} \Omega}{kT r_0^4} t \quad (\text{粒界拡散}) \quad (8)$$

$$t^* = \frac{\gamma_s D_b \Omega}{kT r_0^3} t \quad (\text{体拡散}) \quad (9)$$

ここで、 δD_{gb} は粒界拡散係数と粒界厚みの積、 D_b は体拡散係数である。

焼結シミュレーションの結果は無次元化時間で表すと便利である。任意の γ_s 、 δD_s 、 r_0 等の組み合わせに対して、ある形状に到達するまでに必要な時間 t は、無次元化時間 t^* をもとにそれらの数値を代入すれば容易に計算できるからである。(6)-(9)式より各々の拡散機構に対応するスケーリング則の指数が Herring の解析と一致することがわかる¹⁶⁾。また、 γ_s 、 δD_s などの値が大きいほど、焼結が短時間で進むことも自明である。

7. 粒子の剛体運動の運動方程式

緻密化プロセスのうち、粒界拡散は微細粒子を比較的低温で焼結する場合に、また、体拡散は粗大粒子を高温で焼結する場合に重要となる⁹⁾。体拡散と粒界拡散の活性化エネルギーを Q_b と Q_{gb} とすると $Q_b > Q_{gb}$ であることが温度依存性の、また、スケーリング則の指数が異なることが粒径依存性の理由である。本解説では、粒界拡散による焼結における粒子の剛体運動を例にとって、その原理を説明する。

焼結における力の釣り合いを考えるため、まずシャボン玉の話をする。シャボン玉内部の気体には圧力がかかっている、表面張力と釣り合っている。2つのシャボン玉が合体した境界の膜には気体の圧力のため圧縮力が働く。同様に、固体の2球粒子の焼結においても接触面には圧縮の力がかかっている。これは Johnson¹⁷⁾ によって指摘された。力の釣り合いを考えると、接触面 A_c に作用する力は表面3重線に沿った表面張力の線積分に等しい^{17), 18)}。

$$F_c \equiv \int_{A_c} \sigma_n dS = -\gamma_s L \sin(\psi/2) \quad (10)$$

$L = 2\pi c$ は接触部の円周, c は接触半径である.

粒界拡散は接触面内に応力分布が存在するため起こる. なぜなら粒界上の原子の化学ポテンシャル μ は粒界に作用する応力 σ_n に応じて変化するからである¹⁰⁾.

$$\mu = \mu_0 - \sigma_n \Omega \quad (11)$$

応力の符号は引張りが正, 圧縮が負である. 粒界に沿った拡散流束は化学ポテンシャルの勾配に比例する.

$$j_{gb} = \frac{\delta D_{gb}}{kT\Omega} \nabla_s \sigma_n \quad (12)$$

2粒子間の相対速度 \dot{u} は拡散流束の発散に Ω をかけたものとなる. 粒界に働く圧縮応力 σ_n の分布は Poisson 方程式の解として求められる.

$$\nabla_s^2 \sigma_n = -\frac{kT}{\Omega \delta D_{gb}} \dot{u} \quad (13)$$

一方, 粒界の応力は表面3重線近くではネック表面の曲率 κ_{neck} による応力に一致する.

$$\sigma_n = \gamma_s \kappa_{neck} \quad (14)$$

(13) 式を (10), (14) 式の条件のもとで解くと, 2粒子間の相対速度は次式で与えられる^{14), 19)}.

$$\dot{u} = -\frac{8\Omega \delta D_{gb}}{kT\pi c^4} F^s \quad (15)$$

剛体運動速度は粒界拡散係数と収縮の熱力学的駆動力である焼結力 F^s に比例する. 焼結力は次式で表される.

$$F^s = \gamma_s \kappa_{neck} A_c - F_c = \gamma_s \kappa_{neck} A_c + \gamma_s L \sin(\psi/2) \quad (16)$$

ここで, $A_c = \pi c^2$ は接触部の面積である. F^s/A_c から, 焼結力の起源はネック表面の化学ポテンシャルと接触部の平均化学ポテンシャルとの差である. 重要なことは, 接触半径とネック表面の曲率さえ分かれば, 2粒子間に作用する焼結力と粒子間の相対運動速度を計算できることである. つまり, SEM やナノトモグラフィーで焼結中の微視的構造を把握すれば, その背後にある熱力学的駆動力と粒子運動を予測できる.

2粒子の接触部に力 F_n が作用するとき, 粒子間の相対速度は次式で表される.

$$\dot{u} = -\frac{8\Omega \delta D_{gb}}{kT\pi c^4} (F^s - F_n) \quad (17)$$

F_n は周囲の粒子との相互作用, 加圧焼結の場合は外力によって生じる. この重ね合わせの原理から焼結力のもう一つの定義が導かれる. すなわち, 焼結力とは収縮を停止するために必要な外力 (引張り) に等しい.

焼結の運動方程式は多粒子が相互作用する状況でも成立する. 図2(b)のように表面3重線と粒界3重線で囲まれた接触面を考える. 接触面の両側の2粒子間

の相対速度と焼結力は以下のようになる¹⁸⁾.

$$\dot{u} = -\frac{\Omega \delta D_{gb}}{kTg^* A_c^2} F^s \quad (18)$$

$$F^s = \gamma_s \kappa^* A_c + \gamma_s L_c \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) + \frac{1}{3} \gamma_{gb} L_t \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \quad (19)$$

ここで, g^* は形状係数, κ^* は表面3重線近傍の平均的な曲率, L_c は表面3重線長さ, L_t は粒界3重線長さである. (19) 式の右辺第3項の係数 $1/3$ は粒界3重線が3つの粒界に共有されているからである.

(17) 式は個別要素法 (Discrete element method, DEM) による大規模焼結シミュレーションの理論的な基礎となる. DEM 法では球粒子を想定し, 簡略化した焼結力を仮定して, (17) 式にもとづき膨大な数の粒子の相互作用による粒子運動を解析する. 基板上の薄膜の拘束焼結における内部応力の解析等ができる²⁰⁾.

8. 粒子スケールの焼結

焼結の初期段階では粒子間の結合の形成と接触半径の拡大, 中期段階では気孔チャネルの閉鎖, 終期段階では閉気孔の形成・収縮・消失が起こる. 粒子スケールでの基本的な焼結プロセスは, 2球粒子モデル (結合形成とネック成長)¹⁴⁾, 3球粒子モデル (気孔チャネルの閉鎖)¹⁸⁾, 4球粒子モデル (閉気孔の形成・収縮・消失)¹⁸⁾ を解析すれば理解できる.

焼結の古典論によれば, 2球焼結モデルにおける初期段階での接触半径の成長はべき乗則で表される²⁾.

$$(c/r_0)^m = \beta t \quad (20)$$

指数 m は蒸発/凝縮機構¹¹⁾ では3, 表面拡散では6, 粒界拡散⁸⁾ では6, 体拡散では4である.

本節では, 粒界拡散と表面拡散の連成の場合の焼結挙動を厳密に解析し, 古典論と比較する. 接触面から粒界拡散によりネック表面に出てきた原子は表面拡散によって再配分される. 粒界拡散機構では必ず表面拡散が必要である⁹⁾. シミュレーションは粒界拡散による剛体運動と表面拡散による表面運動を同時に組み合わせて行う. そのため, 基準となる無次元化時間として表面拡散係数にもとづく(7)式を使う. 粒界拡散による影響は $\delta D_{gb}/\delta D_s$ に応じて変化する. 図7に接触面積から定義した有効接触半径 $c^* = \sqrt{A_c}/\pi$ を無次元化時間 t^* の関数として表す. 有効接触半径を導入することにより, 接触面が円形ではない場合にも拡張できる.

初期段階 ($c^*/r_0 < 0.3$) での接触半径の成長はべき乗則で近似できる. 図7の曲線の勾配が指数 m に対応する. 粒界拡散と表面拡散の連成では $0 \leq \delta D_{gb}/\delta D_s$

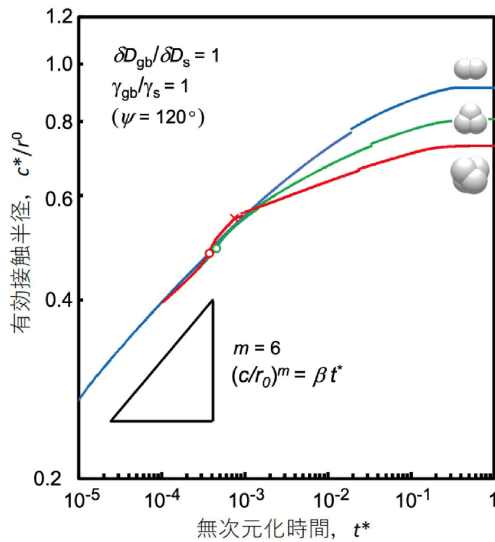


図7 有効接触半径の時間変化¹⁸⁾。

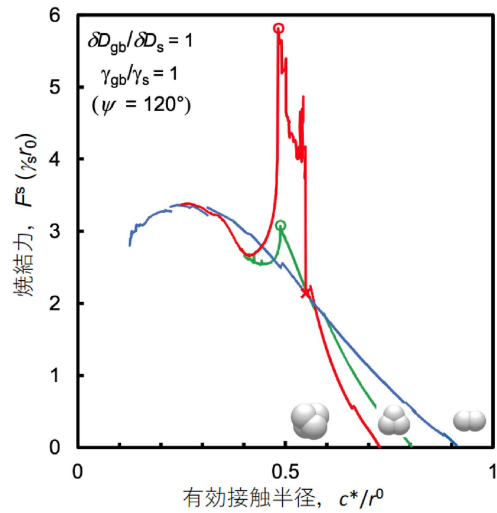


図8 焼結力と有効接触半径との関係¹⁸⁾。

≤ 1 の範囲で近似的に次式が成立する¹⁸⁾。

$$\left(\frac{c}{r_0}\right)^6 = A \frac{\gamma_s \Omega}{k T r_0^4} (\delta D_s + B \delta D_{gb}) t \quad (21)$$

剛体運動による収縮速度が δD_{gb} のみに比例するのに対し、ネック成長は $\delta D_{gb}/\delta D_s = 0$ でも起こる。ただし、係数 B の値は 15 ~ 20 であり、粒界拡散は表面拡散に比べてネック成長を効率的に促進する。 $\delta D_{gb}/\delta D_s > 2$ では粒界から拡散して表面に到達した原子を表面拡散で運び去ることが間に合わなくなる。堆積した原子はネックの曲率を変化させ、焼結力が低下する。このため (21) 式の予測式よりもネック成長は遅くなる。

剛体運動による収縮速度は焼結力と接触面積から決定できる。そこで、接触面積にもとづく有効接触半径を焼結の状態変数として使う。焼結力と有効接触半径との関係を図8に示す。図中の白丸は3球粒子、4球粒子モデルで気孔チャンネルが閉鎖する時点を示す。気孔チャンネルの閉鎖は $c^*/r_0 = 0.5$ 前後で起こる。このとき、4球粒子モデルでは閉気孔が形成される。閉気孔が収縮して消失した時点は×印で示す。2球粒子モデルの焼結力は $c^*/r_0 = 0.2$ で幅の広いピークを示す。3球粒子、4球粒子モデルでは気孔チャンネルが閉鎖する前後と、閉気孔が消失する直前に鋭いピークが現れる。局所的な曲率が非常に大きくなるためである。

初期段階で焼結力が幅の広いピークをもつ領域では焼結力はほぼ一定とみなせる。2球粒子焼結の古典論ではネック曲率と接触半径の関係 ($\kappa_{neck} \approx 4r_0/c^2$) を仮定する^{8), 11)}。これは (15) 式で F^s を定数とみなすことに対応する。べき乗則はこの仮定にもとづく近似にすぎない。図7の曲線の勾配が実際には微妙に変化するの、焼結力 (図8) がネック成長とともに変化

するためである。なお、終期段階では焼結力がしだいに低下し、ゼロになったところで収縮は停止する。

3球粒子モデルで気孔チャンネルが閉鎖するまでの時間は $\delta D_{gb}/\delta D_s$ に影響されるが、(21) 式で有効接触半径が $c^*/r_0 = 0.5$ に到達する時間として予測できる。

4球粒子モデルで閉気孔が形成されてから、消失するまでに要する時間は δD_{gb} に反比例する。粒子が相対運動すると閉気孔体積が減少すると同時に、粒界から押し出された原子が閉気孔を埋めるからである。 $\delta D_{gb}/\delta D_s = 0$ の場合、閉気孔は収縮できず、残留する。

9. 巨視的な焼結の連続体力学

ミクروسケールでの焼結中の組織変化は複雑かつ不規則、不均質である。しかし、巨視的には焼結現象を均質な連続体の高温変形として取り扱うことができる。連続体力学の基礎となるのが、図9²¹⁾に示す代表体積要素 (Representative Volume Element, RVE) の概念である。RVEとは不均質な材料の体積要素でミクروسケールの特徴を表す十分な量の情報を含むほど大きく、かつ、巨視的な部材よりは十分小さいものを指す。RVEは粒子スケールでの不均一性と、相対密度、収縮速度、内部応力等の巨視的な量をつなぐ概念である。このようなスケールに基づく区分はマイクロメゾマクロ原理と呼ばれる。RVE寸法は対象とする物性に応じて異なる。近年、X線CT観察による局所的な相対密度の空間分布のゆらぎの解析からRVE寸法は粒子直径 d_0 の10倍程度であることがわかった²²⁾。

固体材料に高温で応力を加えると変形する。ここで微視的な応力と区別するためにRVE寸法レベルで定義された巨視的な応力を Σ_{ij} 、ひずみ速度を \dot{E}_{ij} と表記

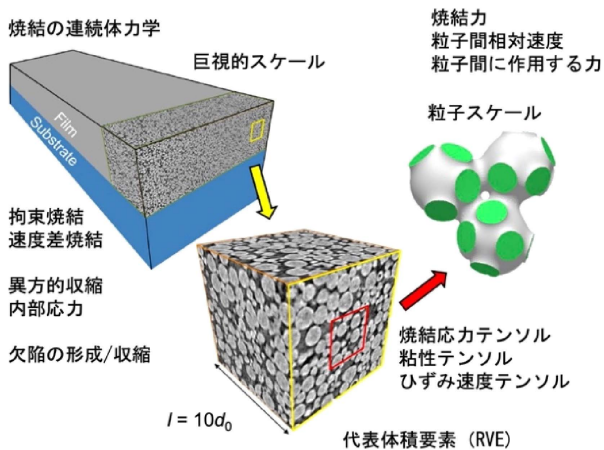


図9 基板上的の薄膜の拘束焼結でのマイクロ、メゾ、マクロ構造²¹⁾.

する. 等方組織に対する構成方程式を以下に示す¹⁹⁾.

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\Sigma'_{ij}}{2G} + \delta_{ij} \frac{\Sigma_m - \Sigma^s}{3K} \quad (22)$$

右辺第1項は偏差応力 $\Sigma'_{ij} = \Sigma_{ij} - \delta_{ij}\Sigma_m$ によるせん断変形であり, 体積は変化しない. 第2項が体積変化を表す. δ_{ij} はクロネッカーのデルタである. Σ_m は静水圧応力, 比例係数の G と K をそれぞれせん断粘性率, 体積粘性率と呼ぶ. Σ^s が焼結応力であり, 焼結における体積収縮の駆動力である. 焼結圧力とも呼ばれるため, 符号は圧力と同様に圧縮を正とする. 緻密化速度はひずみ速度テンソルの対角和で与えられる.

$$\dot{\rho} / \rho = (\Sigma^s - \Sigma_m) / K \quad (23)$$

ρ は相対密度である. 焼結応力により自発的な緻密化が進む. 圧縮の静水圧応力 (符号は負) を加えて緻密化を促進することが熱間静水圧プレス (HIP) など加圧焼結の原理である. 一方, 基板上的の薄膜の拘束焼結や積層材料の同時焼成における速度差焼結において引張りの内部応力が生じる場合には, 緻密化は阻害される.

焼結応力, せん断, 体積粘性率は焼結鍛造試験で測定できる²³⁾. 実験的, 理論的に得られた値を相対密度の関数として表わせば, (22) 式をもとに不均質な粒子充填密度をもつ成形体の複雑な収縮挙動の有限要素法シミュレーションができる²⁴⁾. (23) 式を時間で積分すれば, 相対密度の時間変化を表す緻密化曲線が得られる. 緻密化曲線に及ぼす加圧焼結の効果, 加圧焼結における粗大気孔の変形と収縮などを解析できる²⁵⁾.

10. ミクロ構造と巨視的挙動との関係

粒子スケールのミクロ構造をもとに巨視的な緻密化挙動を理解する試みは, 1960年代に Coble⁷⁾ が簡単な

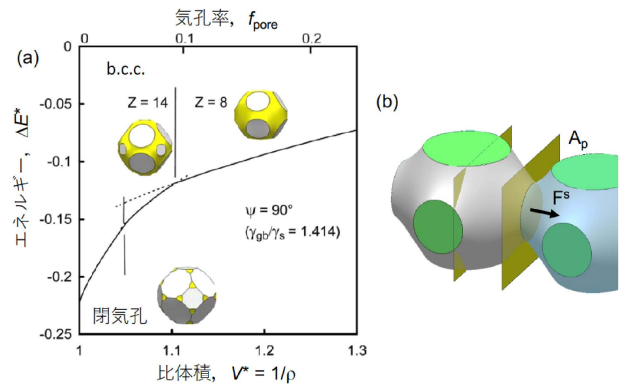


図10 平衡気孔構造モデル. (a)エネルギー法²⁷⁾. Cobleのモデルは b.c.c., $Z=14$ に対応する. 平衡形状の気孔は円筒状ではない. (b)焼結力法²⁹⁾. 組織異方性がある場合, 粘性テンソルは接触面積の違いに影響される³⁰⁾.

周期構造モデルを提案したことに始まる. 彼は中期段階の構造として, 結晶粒の粒界3重線に沿った円筒状気孔を考えた. しかし, この気孔形状は熱力学的に不安定で実際には存在できない.

80年代から90年代になると, より現実的なモデルとして, 気孔率を一定とした拘束条件のもとで表面/粒界エネルギーの総和を最小とする安定な平衡気孔構造が提案された (図10). Riedel, Zipse, Svoboda¹⁹⁾ は粒子が規則的に立方対称に配列した平衡気孔構造モデルを解析し, 連続体力学とミクロ構造との関係を解明した.

平衡気孔構造モデルの利点は, エネルギー論による平衡熱力学的な手法で定義した焼結応力と, 接触面に作用する焼結力にもとづく動力学的な手法とが厳密に一致することである^{26), 27)}. 平衡熱力学では系の自由エネルギー変化 δE は圧力 P と体積変化 δV に比例する ($\delta E = P\delta V$). 圧力に対応するのが焼結応力である.

$$\Sigma^s = \delta E / \delta V \quad (\text{エネルギー法}) \quad (24)$$

δE は表面エネルギーと粒界エネルギーの総和 ((1)式) の変化である. 図10(a)のエネルギー曲線の勾配が焼結応力である. また, 仮想仕事の原理 $\delta W = F\delta u$ と $\delta E = \delta W$ より, 焼結力 F^s と切断面の面積 A_p から定義できる.

$$\Sigma^s = F^s / A_p \quad (\text{焼結力法}) \quad (25)$$

図10(b)で気孔部分を含む面積 A_p で定義するのは, 変位 δu による体積変化が $\delta V = A_p\delta u$ だからである²⁷⁾. 焼結力法の利点は平衡状態だけでなく, 非平衡プロセスに対しても適用できる点にある. また, 図10より, 異方的な構造の場合, 焼結応力に異方性が生じることも容易に理解できる. 焼結応力は γ_s / r_0 に比例し, 相対密度だけでなく, γ_{gb} / γ_s や粒子配位数

Z (単純立方で6, b.c.c. で8または14, f.c.c. で12) に応じて変化する²⁶⁾。

基板上的薄膜の拘束焼結や積層材料の速度差焼結では内部応力のために組織が異方的になる。また、ホットプレスや放電プラズマ焼結 (SPS) によっても異方的組織が生じる。組織異方性は粉体成形プロセスでのプレス成形やテープキャスト法の際にも生じる。このため、連続体力学を異方性組織に拡張し、異方的収縮の解析が求められる²⁸⁾。

異方的な組織に対して焼結の構成方程式を一般化すると以下のように表される^{19), 29), 30)}。

$$\Sigma_{ij} = \Sigma_{ij}^s + C_{ijkl} \dot{E}_{kl} \quad (26)$$

ここで同じ項で添字が重なる場合はその添字について和をとる Einstein の規約を用いる。 Σ_{ij}^s は焼結応力テンソル、 C_{ijkl} は粘性テンソルである。異方的な平衡気孔構造モデル (図 10(b)) をもとに、焼結応力テンソル²⁹⁾ や粘性テンソル³⁰⁾ を厳密に定義し、拘束焼結等による異方的組織形成を予測できる³¹⁾。4 階の粘性テンソルの独立な成分の数は直方晶系で9個、立方対称で6個、立方対称で3個、等方的な場合で2個である。

立方対称構造をもとにすべての可能な方向に対して平均化して、ランダムな等方組織に対する K と G を計算できる^{19), 32)}。 K , G は $kT\gamma_0^3 / \Omega \delta D_{gb}$ に比例し、相対密度とともに数桁にわたって増加する。特に、 K は接触面積が拡大すると、著しく増加する。同じ相対密度でも、粒界すべりがおこりやすいと G/K は低下する³²⁾。完全に緻密化すると K は無限大となるが、 G は有限にとどまる。そのため緻密な焼結体でも外力が作用すると粒界拡散クリープによるせん断変形が起こる。加圧焼結の終期段階での欠陥除去のためには、微細粒径を維持して、せん断粘性率を低くすることが有利である²⁵⁾。

11. 粒成長と粗大化

2つの同じ大きさの球粒子が焼結すると、図1に示した平衡形状に到達する。実際には、これは熱力学的に不安定である。もし、2つの粒子の大きさがわずかでも異なれば、小さい方の粒子は収縮しはじめ、ついには消失する。残ったひとつの粗大化した球粒子が究極の安定状態である³³⁾。粒子の体積は焼結中の表面運動と粒界運動により変化する。粒子粗大化は蒸発-凝縮、表面拡散による表面運動で起こる。一方、粒成長は曲率に駆動された粒界運動により起こる。

高温での焼結プロセスにより相対密度 ρ と平均粒径 d は時間とともに増加する。 ρ - d 位相空間中の経路、つまり、相対密度の増加とともに粒成長が起こる挙動

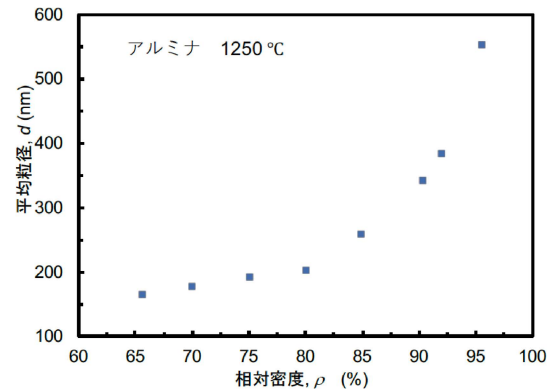


図 11 アルミナ原料の無加圧焼結における焼結軌跡²³⁾。

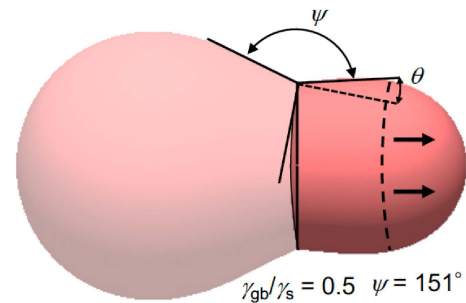


図 12 大きさの異なる2つの粒子の焼結における粒界のピン止め条件³³⁾。

を焼結軌跡 (sintering trajectory) と呼ぶ³⁴⁾。例を図 11 に示した²³⁾。曲線の勾配は相対密度が90%程度までは比較的緩やかであるが、90%を越えると急勾配になる。

焼結軌跡を理解するため、まず、粒成長の原理について説明する。緻密な多結晶材料の粒成長は、高温で粒界エネルギーの総和を低下する方向に粒界が移動することで起こる。粒界移動速度は粒界エネルギーと粒界の曲率の積に比例する³⁵⁾。

$$v = M_{gb} \gamma_{gb} \kappa \quad (27)$$

M_{gb} は粒界の移動度である。粒界を横切る原子のジャンプにより粒界移動が起こる。原子の長距離拡散は不要であるので、粒界移動度は高い。粒界移動の結果、統計的に小さな結晶粒が収縮、消滅し、残った結晶粒の平均粒径が増加する。仮にすべての結晶粒の粒径が同一である組織から出発しても、しだいに粒径分布が広がり、粒径分布がある自己相似形状を保つ正常粒成長領域に到達する³⁶⁾。正常粒成長領域では平均粒径は2乗則にしたがって時間と共に増加する。

$$d^2 - d_0^2 = at \quad (28)$$

a は係数、 d_0 は $t=0$ における平均粒径である。

図 12 に大きさの異なる2つの粒子の焼結の模式図を示した³³⁾。2粒子の境界の直線は表面3重線である。

大きな粒子は半透明で、内部の湾曲した粒界が見える。湾曲した粒界が表面三重線の位置から右に進もうとすると、粒界面積が増える。このエネルギー障壁のため、粒界は表面三重線の位置から動けずピン止めされる^{37),38)}。表面三重線の運動は遅い表面運動に律速される。このため、粒界移動速度は遅くなる。粒界をピン止めする条件は図中の角度が $\theta > 0$ であることである³³⁾。 $\theta < 0$ になると粒界は三重線の位置から解放され、図中の破線のように小さい粒子の中を通り過ぎる。

図11の焼結軌跡の原因は以下のように説明できる³⁴⁾。初期段階(図2(a))では表面三重線近傍のネットワーク構造自体が粒界移動を抑制する。中期段階では気孔チャンネルのせいで粒界移動は抑制される。中期段階は気孔チャンネルが次々とピンチオフすることにより、表面三重線が粒界三重線に変換されるプロセスである⁴⁾。相対密度が90%を越えた終期段階では気孔チャンネルがほぼ消失し、閉気孔が残留する。小さな閉気孔はピン止め効果が低く粒界に引きずられて移動しやすい。粒成長に伴い、移動する閉気孔が互いに合体すると、気孔粗大化が起こる。閉気孔の数が少なくなるにつれ、粒成長はさらに加速される。なお、閉気孔が粒界から分離し、結晶粒内に取り残されることもある³⁹⁾。体拡散は遅いので残留した粒内気孔の除去は困難である。

12. おわりに

焼結理論の目標は、原料、成形体中の粒子充填構造、焼結条件をもとに相対密度、微構造、欠陥、部材形状がどのように変化するかを理解し、予測と制御を行うことにある。まだまだ課題は多く、解決が望まれる。

謝辞 本解説は長年考えてきたことを整理したものです。このような機会を与えていただいた特集号編集委員の方々には深く感謝致します。

文 献

- 1) R. K. Bordia, S.-J. L. Kang and E. A. Olevsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**, 2314 (2017).
- 2) S.-J. L. Kang, "Sintering", Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- 3) R. W. Balluffi, S. M. Allen and W. C. Carter, "Kinetics of Materials", John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005.
- 4) F. Wakai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1471 (2006).
- 5) B. J. Kellett and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 725 (1989).
- 6) G. Okuma, D. Kadowaki, T. Hondo, S. Tanaka and F. Wakai, *Sci. Rep.*, **7**, 11106 (2017).
- 7) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 787 (1961).
- 8) R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 55 (1958).
- 9) F. B. Swinkels and M. F. Ashby, *Acta Metall.*, **29**, 259 (1981).
- 10) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 437 (1950).
- 11) W. D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1205 (1955).

- 12) F. Wakai and F. Aldinger, *Acta Mater.*, **51**, 4013 (2003).
- 13) W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, **28**, 333 (1957).
- 14) F. Wakai and K. A. Brakke, *Acta Mater.*, **59**, 5379 (2011).
- 15) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 301 (1950).
- 16) F. Wakai, T. Akatsu and Y. Shinoda, *Acta Mater.*, **54**, 793 (2006).
- 17) D. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **40**, 192 (1969).
- 18) F. Wakai and G. Okuma, *Acta Mater.*, **235**, 118092 (2022).
- 19) H. Riedel, H. Zipse and J. Svoboda, *Acta Metall. Mater.*, **42**, 445 (1994).
- 20) C. L. Martin and R. K. Bordia, *Acta Mater.*, **57**, 549 (2009).
- 21) G. Okuma and F. Wakai, *J. Am. Ceram. Soc.*, DOI:10.1111/jace.19366
- 22) G. Okuma, D. Kadowaki, Y. Shinoda, T. Akatsu, O. Guillon and F. Wakai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **124**, 421 (2016).
- 23) R. Zuo, E. Aulbach and J. Rödel, *Acta Mater.*, **51**, 4563 (2003).
- 24) T. Kraft and H. Riedel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 345 (2004).
- 25) F. Wakai, G. Okuma, R. Mücke and O. Guillon, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**, 202 (2021); *ibid.* **43**, 7721 (2023).
- 26) J. Svoboda, H. Riedel and H. Zipse, *Acta Metall. Mater.*, **42**, 435 (1994).
- 27) F. Wakai, Y. Shinoda and T. Akatsu, *Acta Mater.*, **52**, 5621 (2004).
- 28) D. J. Green, O. Guillon and J. Rödel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1451 (2008).
- 29) F. Wakai and Y. Shinoda, *Acta Mater.*, **57**, 3955 (2009).
- 30) F. Wakai and T. Akatsu, *Acta Mater.*, **58**, 1921 (2010).
- 31) F. Wakai and R. K. Bordia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 2389 (2012).
- 32) F. Wakai and Z. S. Nikolić, *Acta Mater.*, **59**, 774 (2011).
- 33) F. Wakai, M. Yoshida, Y. Shinoda and T. Akatsu, *Acta Mater.*, **53**, 1361 (2005).
- 34) J. Kanters, U. Eisele and J. Rödel, *Acta Mater.*, **48**, 1239 (2000).
- 35) J. E. Burke and D. Turnbull, *Prog. Metal. Phys.*, **3**, 220 (1952).
- 36) F. Wakai, N. Enomoto and H. Ogawa, *Acta Mater.*, **48**, 1297 (2000).
- 37) W. W. Mullins, *Acta Metall.*, **6**, 414 (1958).
- 38) F. F. Lange and B. J. Kellett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 735 (1989).
- 39) R. J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 56 (1969).

筆者紹介



若井 史博 (わかい ふみひろ)
東京工業大学、名誉教授。現在、物質・材料研究機構、構造材料研究センター、セラミックス基複合材料グループ、特別研究員。
[連絡先] 〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 物質・材料研究機構
E-mail: WAKAI.Fumihiko@nims.go.jp, wakai.fumihiro@gmail.com



大熊 学 (おおくま がく)
2018年9月東京工業大学物質理工学院材料系材料コース早期修了、博士(工学)。東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所特任助教を経て、物質・材料研究機構、構造材料研究センター、セラミックス基複合材料グループ、主任研究員。
[連絡先] 〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 物質・材料研究機構
E-mail: OKUMA.Gaku@nims.go.jp